云 南 植 物 研 究 2000，**22**（2）：201～208
Acta Botanica Yunnanica

金银花花蕾中的新三萜皂甙※

陈昌祥[1]，王薇薇[2]，倪 伟[1]，陈能煜[2]，周 俊[1]
（[1] 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室，云南 昆明 650204）
（[2] 兰州大学化学系，甘肃 兰州 730000）

摘要：从金银花（*Lonicera japonica* Thunb.）花蕾中分离得六个化合物（A—F），据化学降解和波谱数据，推定了它们的化学结构，其中 F 为一新化合物，命名为新常春皂甙 F，其化学结构为：3－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→4）－β－D－葡萄吡喃糖基（1→3）－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯（F）。其它五个化合物的结构分别为：常春皂甙元－3－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖甙（A），3－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－β－D－吡喃木糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯（B），3－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯（C），3－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）[β－D－吡喃木糖基（1→6）]－β－D－葡萄吡喃糖基酯（D），3－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→3）－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯（E）。

关键词：金银花；常春皂甙；新常春皂甙 F
中图分类号：Q 946 **文献标识码：**A **文章编号：**0253－2700(2000)02－0201－09

Triterpenoid Glycosides from the *Lonicera japonica*

CHEN Chang－Xiang[1]，WANG Wei－Wei[2]，NI Wei[1]，CHEN Neng－Yu[2]，ZHOU Jun[2]
（[1] *Laboratory of Phytochemistry*，*Kunming Institute of Botany*，*Chinese Academy of Sciences*，Kunming 650204）
（[2] *Department of Chemistry*，*Lanzhou University*，Lanzhou 730000）

Abstract：Six triterpenoid saponins A－F were isolated from the of *Lonicera japonica*. Their structures were determined on the basis of chemical and spectral data evidences. The structure of a new triterpenoid saponin F was determined as 3－O－β－D－glucopyranosyl（1→4）－β－D－glucopyranosyl（1→3）－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）－α－L－arabinopyranosyl－hederagenin－28－O－β－D－glucopyranosyl（1→6）－β－D－glucopyranosyl ester. Other known saponins were identified as ：hederagenin －3－O－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）－α－L－arabinopyranoside（A），3－O－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）－α－L－arabinopyranosyl－hederagenin－28－O－β－D－xylopyranosyl（1→6）－β－D－glucopyranosyl ester（B），3－O－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）－α－L－arabinopyranosyl－hederagenin－28－O－β－D－glucopyranosyl（1→6）－β－D

※ 基金项目：中科院昆明植物所植物化学开放研究室资助课题
收稿日期：1999－11－16，2000－01－28 接受发表

－glucopyranosyl ester（C），3－O－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）－α－L－arabinopyranosyl－hederagenin－28－O－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）［β－D－xylopyranosyl（1→6）］－β－D－glucopyranosyl ester（D），3－O－β－D－glucopyranosyl（1→3）－α－L－rhamnopyranosyl（1→2）－α－L－arabinopyranosyl－hederagenin－28－O－β－D－glucopyranosyl（1→6）－β－D－glucopyranosyl ester（E）.

Key words：*Lonicera japonica*；Hederagenin Saponins；New Triterpenoid Glycoside

忍冬科金银花（*Lonicera japonica* Thunb.）花蕾具有抗菌，抗病毒，保肝利胆之功效（江苏新医院编，1997），据报道对 *Lonicera japonica* 和另一种同属植物 *L. fulvotomentosa* 中的化学成分进行过研究（娄红祥 1996，茅青等，1989，Son 等，1994，Kawai 等，1988），并分离鉴定了多个三萜皂甙。我们对滇产金银花进行了研究，现报道研究结果：

甙 A－F 经酸全水解获得相同甙元，经^{1}H NMR，^{13}C NMR 和 EIMS 测定为常春皂甙元（hederagenin）.

化合物 A 水解液经层析检查出阿拉伯糖和鼠李糖，^{13}C NMR 指示 A 为二糖甙，C_{28}的化学位移值同常春皂甙元一致，甙 A 甙元 C_3 由 73.7ppm 向低场位移至 81.2ppm，该二糖连于甙元 C_3 位上，甙 A 经部份水解获得单糖甙（A_1），对比甙 A 和 A_1 的^{13}C NMR，阿拉伯糖 C_2 向低场位移 2.8ppm，β－C 向高场位移 2.5ppm，说明鼠李糖基连于阿拉伯糖基 C_2 位上。对比文献值（Setsuo 等，1990）和其它物理常数据基本一致，A 的结构为：常春皂甙元 3－O－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖甙。

化合物 B～F 的^{13}C NMR 谱还分别提示 C_{28}位的化学位移值为：δ176.5，176.5，176.8，176.5，176.6 与其对应存在的糖端基碳的化学位移分别为：94.7，95.6，94.9，95.6，95.7；其甙元 C_3 位化学位移值低场位移 7～8ppm 达 81～82ppm。说明 B～F 五个甙均属双糖链甙，糖基分别连于甙元 C_3，C_{28}位上。

化合物 B～D 分别经碱皂化获得 B_1，C_1，D_1，其物理常数和^{13}C NMR 同甙 A 一致，说明 B～D 化合物在甙元 C_3 上连有相同的糖链。

B 为四糖甙，C_{28}位应连葡萄糖基和木糖基，FAB^-－MS m/e：1069（M＋Na）934（M＋Na－xyl.），说明木糖基连于末端。葡萄糖 C_6 低场位移至 69.1ppm. 说明木糖基连在葡萄糖 C_6 位。B 的光谱数据和物理常数同文献值（娄红祥等，1996）相一致，故 B 的结构为：3－O－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－β－D－吡喃木糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯。

C 为四糖甙应有二分子葡萄糖连于甙元 C_{28}位上，FAB^-－MS m/e：1097（M＋Na），773（M＋Na－2glc.）和 918（M＋Li－glc.）也证实。其^{13}C NMR 指示二分子葡萄糖的 C_6 分别为 68.8ppm 和 62.6ppm。说明末端葡萄糖基连于内侧葡萄糖基 C_6 位上。故其结构为：3－氧－β－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－β－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－（－D－葡萄吡喃糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯。并同文献值相符（Setsuo 等，1990）。

D 为五糖甙，FAB^-－MS m/e：1213（M＋Na），并具 1051（M＋Na－rha.）和 901（M＋Na－xyl.）对比皂解后的次甙 D_1，提示 C_{28}位具 3 糖且为支链。甙 D 经温和条件下水

解获得次甙 D_2 为二糖甙，在葡萄糖 C_6 位上连木糖。对比 D 和 D_2 的^{13}C NMR 发现，D 中 C_{28}位相连内侧葡萄糖，该糖 C_2 位低场位移至 75.9ppm 指示鼠李糖连于葡萄糖 C_2 位。根据 500 兆周 NMR 测试其 HMQC 及 HMBC 谱，指定了该甙碳的归属，根据双链糖端基氢分别与甙元，C_3、C_{28}的远程相关，其它糖端基氢同糖基相连位碳的远程相关（表 3）。从而进一步证明 D 的结构为：3－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）［β－D－吡喃木糖基（1→6）］－β－D－葡萄吡喃糖基酯（D）。并同文献值相符（娄红祥等，1996；Son 等，1994）。

表 1　甙元部分的^{13}C NMR

Table 1　^{13}C NMR spectral data of the glycoside moieties of saponins

C	Hedera	A	B	C	E	D	F
1	38.8	39.01	48.89	39.00	39.05	39.3	39.1
2	27.5	26.16	26.00	26.02	26.27	26.4	26.4
3	73.7	81.18	82.23	81.10	81.30	81.4 4.19（m）	81.2 4.23（m）
4	42.7	43.52	43.40	43.41	43.53	43.7	43.7
5	48.1	47.80	47.80	47.70	47.63	47.9	47.7
6	18.6	18.22	18.27	18.16	18.5		
7	33.0	32.94	32.40	32.53	32.5		
8	39.8	39.84	40.00	39.90	39.95	40.2	40.0
9	48.8	48.21	48.20	48.15	48.20	48.4	48.3
10	37.2	36.95	37.00	36.86	36.90	37.1	37.0
11	23.8	23.79	23.43	23.41	23.6	23.5	
12	122.5	122.59	122.80	122.86	122.90	123.0 5.4（brs）	123.0 5.38（brs）
13	144.8	144.88	144.06	144.09	144.16	144.3	144.2
14	42.2	42.24	42.00	41.66	41.70	42.5	42.2
15	28.3	28.40	28.60	28.28	28.31	28.8	28.4
16	23.8	23.69	23.40	23.81	23.85	24.1	23.9
17	46.5	46.71	47.20	47.02	47.07	47.4	47.1
18	41.42	42.05	42.30	42.15	42.18	42.2 3.11d，10.6	41.8 3.16（14.2dd，4.1）
19	46.6	46.52	46.40	46.23	46.27	46.6	46.3
20	30.9	30.95	30.70	30.68	30.70	30.9	30.8
21	34.3	34.31	34.10	34.00	34.03	34.2	34.1
22	33.2	33.20	33.00	33.06	32.81	33.1	32.8
23	68.4	64.18	64.77	64.10	64.11	64.2 4.06 3.64（m）	64.1 4.23（m）3.86（m）
24	12.9	13.86	13.49	13.76	13.95	14.2 0.98 s	14.2 1.10 s
25	15.9	16.07	16.25	16.14	16.18	16.5 0.99 s	16.3 0.96 s
26	17.4	17.48	17.56	17.53	17.56	17.7 1.08 s	17.6 1.12 s
27	26.1	26.06	25.92	25.92	26.05	26.2 1.17 s	26.2 1.17 s
28	180.0	180.21	176.49	176.47	176.54	176.8	176.6
29	33.2	33.28	33.12	33.06	33.07	33.4 0.84 s	33.2 0.85 s
30	23.8	23.85	23.89	23.67	23.70	24.1 0.89 s	23.8 0.85 s

E 为五糖甙。经皂解获得次甙 E_1 为三糖甙。对比甙 C 的^{13}C NMR 发现 E_1 多出一分子葡萄糖，且鼠李糖 C_3 位低场位移至 82.86ppm。提示葡萄糖为末端糖且连于鼠李糖 C_3 位上，甙 E 同甙 C 对照^{13}CNMR 指示 C_{28}位所连双葡萄糖基化学位移一致。而 FAB$^-$ － MS m/e：1257（M＋Na），1241（M＋Li），1080（M＋Li－glc.），936（M＋Na－2glc.），771（M＋

Na－3glc.）进一步得以证实。并同文献报道数据相符合（Satsuo 等，1990）。故 E 的结构为：3－O－β－D－葡萄吡喃糖基（1→3）－α－L－β鼠李吡喃糖基（1→2）－α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元 28－O－β－D－葡萄吡喃糖基－β－D－葡萄吡喃糖基酯（E）。

表2 糖部分^{13}C NMR δppm（C_5D_5N）

Table 2 ^{13}C NMR spectral data of the sugar moieties saponins（C_5D_5N）

suger		A_1	A	B_1	C_1	E_1	B	C	E
C_3－ara	1	106.55	104.04	105.28	104.17	104.66	104.16	103.89	104.59
	2	73.19	76.00	75.93	76.05	75.79	76.02	75.94	75.73
	3	74.77	74.52	74.56	74.18	74.54	74.18	73.97	74.48
	4	69.61	69.74	69.77	69.82	69.74	69.83	69.66	69.76
	5	66.87	65.09	66.75	65.28	65.95	66.14	64.95	65.86
2 rha	1		101.62	101.37	101.70	101.48	101.72	101.52	101.42
	2		72.27	72.06	72.35	71.63	72.40	72.11	71.65
	3		72.54	72.45	72.62	82.86	72.62	72.42	82.86
	4		74.12	74.56	74.29	72.78	73.72	73.97	72.77
	5		68.92	69.36	69.07	69.74	69.02	69.39	69.41
	6		18.45	18.66	18.57	18.40	18.57	18.38	18.38
3 glc	1					106.43			106.42
	2					75.79			75.73
	3					78.33			78.33
	4					71.53			71.58
	5					78.03			78.22
	6					62.60			62.66
4 glc	1								
	2								
	3								
	4								
	5								
	6								
C_{28}－glc	1						94.66	95.55	95.61
	2						72.99	73.79	73.85
	3						79.25	78.20	78.60
	4						70.93	70.94	70.99
	5						77.68	77.80	78.22
	6						69.07	68.80	69.41
6 xyl	1						106.27		
	2						73.78		
	3						77.36		
	4						71.25		
	5						66.62		
6 glc	1							105.01	105.03
	2							75.00	75.05
	3							78.11	78.27
	4							71.52	71.65
	5							78.15	77.85
	6							62.63	62.66

甙 F 的^{13}C NMR（DEPT）给出的CH_3，CH_2，CH 和 C 的信息进一步提示甙元为 hederagenin。并且有双侧链糖的六糖酯甙。F 碱皂化获得次甙 F_1 为四糖甙，对比次甙 F_1 和 E_1，

表 3　甙 D 和 F 糖部分的 ^{1}H、^{13}CNMR δppm（C_5D_5N）

Table 3　^{1}H、^{13}C NMR spectral data of the sugar moieties of glycoside D and F（C_5N_5N）

suger		D		F		D_1	D_2	F_1
		^{13}C NMR	^{1}H NMR	^{13}C NMR	^{1}H NMR	^{13}C NMR	^{13}C NMR	^{13}C NMR
C_3－ara	1	104.5	5.10（d 5.97）	105.0	4.99（d 7.2）	104.16	104.54	
	2	76.10	4.50（m）	75.4	4.51（t7.44）	76.02	75.72	
	3	74.70	4.08（m）	75.0	3.94（m）	74.32	74.74	
	4	69.40	4.16（m）	69.7	4.08（m）	69.78	69.68	
	5	65.70	4.23 3.68（dd＝15.22 8.35）	66.3	4.2（m＝13.7 brs.）3.62	65.26	65.81	
2 rha	1	101.82	6.22（brs）	101.4	6.25（brs）	101.70	101.45	
	2	72.40	4.59（m）	71.8	4.90（brs）	72.35	71.53	
	3	72.70	4.68（brs）	83.5	4.77（dd＝8.4 3.6）	72.60	83.25	
	4	73.93	4.23（m）	73.0	4.46（m）	74.19	72.81	
	5	69.95	4.63（m）	69.7	4.65（m）	69.05	69.39	
	6	18.70	1.64（d5.97）	18.5	4.46（d，6.00）	18.52		18.41
3 glc	1			106.7	5.42（d 7.92）			106.26
	2			75.5	4.08（m）			75.34
	3			76.8	4.25（m）			76.80
	4			81.2	4.31（m）			81.58
	5			76.8	3.90（m）			76.80
	6			61.9	4.36（m）			61.88
4 glc	1			104.8	5.14（d 7.68）			104.85
	2			74.8	4.02（m）			74.80
	3			78.5	4.12（m）			78.38
	4			71.6	4.14（m）			71.53
	5			78.3	3.96（m）			78.20
	6			62.5	4.24（m）			62.44
C_{28}－glc	1	94.9	6.13（d 7.8）	95.7	6.22（d 7.68）		95.66	
	2	75.9	4.30（m）	74.0	4.09（m）		72.61	
	3	79.6	4.22（m）	78.5	4.22（m）		78.79	
	4	71.2	4.10（m）	71.0	4.26（m）		71.07	
	5	77.7	4.01（m）	78.0	4.19（m）		77.99	
	6	69.1	4.58 4.23（m）	69.5	4.68（brs 9.36）		69.29	
6 xyl	1	105.6	4.88（d 7.53）		4.32（m）		105.57	
	2	74.9	3.91（t 8.8）				73.93	
	3	78.1	4.08（m）				77.85	
	4	71.2	4.27（m）				71.07	
	5	67.1	4.25（brs）				67.01	
6 glc	1		3.58（brs 10.12）	105.3	5.02（d 7.92）			
	2			75.2	3.97（m）			
	3			78.8	4.16（m）			
	4			71.6	4.18（m）			
	5			78.5	3.84（m）			
	6			62.7	4.44（m）			
2 rha	1	101.7	6.51（brs）		4.32（m）			
	2	72.3	4.50（m）					
	3	72.7	4.74（brs）					
	4	74.2	4.30（m）					
	5	70.1	4.46（m）					
	6	19.0	1.76（d 5.79）					

发现 F_1 多出一分子葡萄糖，在 E_1 末端葡萄糖 C_4 由 71.5ppm 位移到 81.2ppm，提出在 E_1 末端葡萄糖上连 1 分子葡萄糖。皂解液经检查出葡萄糖，说明 C_{28}位连有 2 分子葡萄糖基。经

2D NMR 测试甙 F。从 HMQC 谱中获得^{1}H－^{13}C 直接相连的相关数据 δ^{13}C，（^{1}H）：105.0，（5.0）；101.4，（6.3）；106.7，（5.4）；104.8，（5.1）；95.7，（6.2）；105.3，（5.0）。分别为阿拉伯糖基，鼠李糖基，4 分子葡萄糖基的端基碳（C_1）和端基碳上氢（H_1）间的相关信息。从而指定了六个糖基的组成。从 HMBC 谱上获得相邻碳氢间的远程数据 5.0，81.4；6.3，75.4；5.4，83.5；5.1，81.2 分别为阿拉伯糖基端基^{1}H 同甙元 C_3；鼠李糖基端基^{1}H 同阿拉伯糖基 C_2；一分子葡萄糖基端基^{1}H 同鼠李糖基 C_3；末端葡萄糖基端基^{1}H 同前一分子葡萄糖 C_4，有远程相关。说明在甙元 C_3 连葡萄糖基，葡萄糖的 C_4 还连有末端的一个葡萄糖基。从而确定甙元 C_3 连有直连的四糖基顺序和位置。δ176.6；6.2 相关，在甙元 C_{28}位上连内侧一分子葡萄糖基端基；表明末端一葡萄糖基^{1}H 同内侧一分子葡萄糖端基 C_6 相关，末端葡萄糖连于内侧葡萄糖基 C_6 位上。由此对该甙进行了全指定（表 2）。故甙 F 的化学结构为：3－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→4）－β－D－葡萄吡喃糖基（1→3）－α－L－鼠李吡喃糖基（1→2）α－L－阿拉伯吡喃糖基－常春皂甙元－28－氧－β－D－葡萄吡喃糖基（1→6）－β－D－葡萄吡喃糖基酯，为一新甙。

实验部分

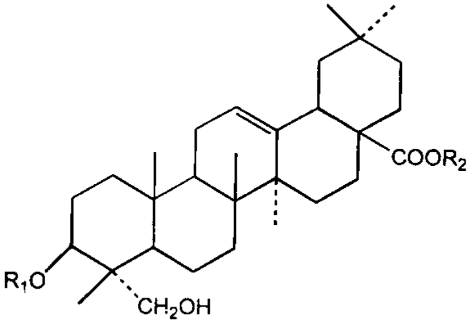
熔点用显微熔点仪测定温度末校正，IR 用 Perkin－Elemer577 分光光度计测定 KBr 压片，NMR 用 BrukerAM－400 500 核磁共振仪测定 TMS 为内标。从昆明采集的金银花花蕾 3kg 经乙醇热提取，获得了粗甙 172g（5.7%）粗甙经硅胶正相柱层和经 R_P－18 反相柱层析分离得甙 A－F：A 924mg（0.03%）；B 2.1g（0.07%）；C 1.33g（0.034）；D 3.23g（0.11%）；E 965mg（0.03%）；F 1.65g（0.055%）。

化合物 A：在甲醇中无色针状，mp 251～252℃ 分解，$[\alpha]_D^{22}$ +18.5（C=0.90 MeOH），$C_{41}H_{66}O_{12}$（M+Na）773，（M+Li）757（M^+ +Li－rha.）610，［M^+ +Na－（ara.－rha.）］477。IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3300－3500（OH），1700（－C=O），1630（－C=C－）。^{1}H NMR δ0.93（3H，s，CH_3×2），1.00（3H，s，CH_3），1.01（3H，s，CH_3），1.05（3H，s，CH_3），1.09（3H，s，CH_3），1.63（3H，d，J=6Hz rha.Me），5.11（1H，d，J=6Hz ara.H－1），5.46（1H，brs，12－H），6.24（1H，s，rha.H－1），^{13}C NMR 见表 1～2。

化合物 B：在甲醇中白色粉末状，mp 218～221℃ 分解，$[\alpha]_D^{22}$ －5.7（C=0.88 MeOH）$C_{52}H_{84}O_{21}$（M+Na）1069，（M+Li）1053，（M^+ +Li－xyl）934。IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3500－3300（OH），1740（C=O），1630（－C=C－）。^{1}H NMR δ0.88，0.96，1.01，1.19，1.11（各 3H，s，Me×5），1.74（3H，d，J=5.9Hz，rha.－Me），4.95（1H，d，J=7Hz，ara.H－1），4.86（1H，d，J=7.3Hz xyl.H－1），5.93（1H，brs，rha.H－1），6.12（1H，d，J=7.9Hz glc.H－1）。^{13}C NMR 见表 1～2。

化合物 C：在甲醇中白色粉末状，mp.207－210℃ 分解，IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3500－3300（OH），1740（C=O），1630（－C=C－），$C_{53}H_{86}O_{22}$（M+Na）1097，（M+Li）1081，［M+Na－（ara.+rha.)］817，（M+Na－2glc.）773，（M+Li－2glc.）757（M+Na－glc.）934，（M+Li－glc.）918. IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3500－3300（OH），1740（C=O），1630（C=C）.^{1}H NMR δ0.87，0.94，0.98，1.00，1.09，1.21（各 3H，s，Me×6），1.59（3H，d，J=6.0Hz，rha.Me），4.96

（1H，d，J＝7.7Hz，glc.H－1），5.07（1H，d，J＝5.5Hz，ara.H－1），5.39（1H，brs，C_{12}－H），6.06（1H，brs，rha.－H），6.16（1H，d，J＝8Hz，glc.H－1）.^{13}C NMR 表 1～2



		R_1	R_2
Hederagenin		H	H
Saponin	A	ara $\xrightarrow{2}$ rha	H
	B	ara $\xrightarrow{2}$ rha	glc $\xrightarrow{6}$ xyl
	C	ara $\xrightarrow{2}$ rha	glc $\xrightarrow{6}$ glc
	D	ara $\xrightarrow{2}$ rha	glc $\xrightarrow{2}$ rha \6 xyl
	E	ara $\xrightarrow{2}$ rha $\xrightarrow{3}$ glc	glc $\xrightarrow{6}$ glc
	F	ara $\xrightarrow{2}$ rha $\xrightarrow{3}$ glc $\xrightarrow{4}$ glc	glc $\xrightarrow{6}$ glc

ara	α-L-arabinopyranosyl
rha	α-L-rhamnopyranosyl
glc	β-D-glucopyranosyl
xyl	β-D-xylpyranosyl

图 1　六个皂甙的结构图

Fig. 1　Structures of six triterpenoid saponins

化合物 D：**在甲醇中无色粉末状**，mp216～218℃ **分解**，$C_{58}H_{94}O_{25}$（M＋Na）1213，（M＋Li）1197，（M＋Na－xyl.）1080，［M＋Li－（ara.＋rha.）］918，（M＋Li－rha.）1051，［M＋Na－（glc＋xyl.＋rha.）］758。IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3500－3300（OH），1738（C＝O），1630（－C＝C－）。^{1}H NMR δ0.85，0.91，1.00，1.01，1.11，1.18（**各** 3H，s，Me×6），1.62（3H，d，J＝6Hz，rha.－Me），1.74（3H，d，J＝5.6Hz，rha.－Me），4.77（1H，brs，rha.H－1），4.86（1H，d，J＝7.3Hz，xyl.H－1），5.08（1H，d，J＝6Hz，ara.H－1），5.41（1H，brs，C_{12}－H），6.11（1H，d，J＝7.8Hz，glc.H－1），6.20（1H，brs，rha.H－1）。^{13}C NMR **见表** 1 **和** 3。

化合物 E：**在甲醇中白色粉末状**，mp214～216℃ **分解**，$C_{59}H_{94}O_{27}$（M＋Na）1257，（M＋Li）1241，（M＋Li－glc.）1080，（M＋Na－2glc.）936，（M＋Na－3glc.）771。IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3400（OH），1730（C＝C），^{1}H NMR δ0.85，0.91，1.00，1.01，1.11，1.18（**各** 3H，s，Me×6），1.62（3H，d，J＝6Hz，rha.－Me），1.74（3H，d，J＝6Hz，rha.－Me），4.77（1H，s，rha.H－1），4.86（1H，d，J＝7.3Hz），5.41（1H，brs，xyl.H－1），6.11（1H，d，J＝7.8Hz，glc.H－1），6.20（1H，s，rha.H－1），^{13}C NMR **见表** 1～2。

化合物 F：**白色粉末**，mp223～225℃，$C_{65}H_{106}O_{32}$，（M＋Na）1421，（M＋Li）1405， 1235（M－glc.），1073（M－2glc.），911（M－3glc.），749（M－4glc.），603（M－4glc.－rha.），471（M－4glc.－rha.－ara.）。IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3400（OH），1740（－C＝O），1640（－C＝C）^{1}H NMR、^{13}C NMR和Cosyl谱见表1和3。

酸水解皂甙A～F：分别各取20mg甙A～F，各加入10mL、2mol/L盐酸甲醇液回流水解4h，常法处理。从甲醇结晶中获得无色针状的常春皂甙元。mp＞300℃ EI－MS M^{+}＝472，$C_{30}H_{48}O_{4}$，455（M^{+}－OH），437（455－$H_{2}O$）IRν_{max}^{KBr}cm^{-1} 3460（OH），1695（－C＝O）.^{1}H NMR δ0.93，0.96，1.00，1.02，1.03，1.07，（各3H，s，6×Me），5.47（1H，brs，C_{12}－H）^{13}C NMR见表1。水液处理和经检查，甙A含ara：rha.（1∶1），甙B含ara：rha：glc：xyl.（1∶1∶1∶1），甙C含ara：rha：glc.（1∶1∶2），甙D含ara：rha：glc：xyl.（1∶2∶1∶1），甙E含ara：rha：glc.（1∶1∶3），甙F含ara：rha：glc.（1∶1∶4）。

碱皂化B－F：分别取50 mg B～F加入1.2mol/L NaOH甲醇液回流2 h，皂化后从B～D分别获得B_{1}，C_{1}，D_{1}次甙，它们同甙A的Rf值一致，光谱数据和物理常数同A相符合（表2）。将B、C、D皂碱液分别处理检测糖依次为：glc.：xyl.（1∶1），glc.，glc.：rha.：xyl.（1∶1∶1），并与^{13}C NMR指示相同。从E和F皂化后分别获得次甙E_{1}和F_{1}，其皂碱液中分别检查出glc.

E_{1}在甲醇中mp.FAB^{-}＋MS，$C_{47}H_{76}O_{17}$，（M＋Na）935，（M＋Li）919，M^{+}＝912 ^{1}H NMR δ0.78，0.93，1.0，1.06，1.08（3H，s，Me×6），1.42（3H，d，J＝5Hz rha.－Me），5.38（1H，d，J＝7.7Hz，glc.H－1），5.01（1H，d，J＝6.6，ara.H－1），6.16（1H，brs，rha. H－1），5.45（1H，brs.C_{12}－H－1）。

F_{1}在甲醇中mp.^{1}H NMR δ0.90，0.94，1.0，1.01，1.03，1.06，1.28，（各3H，s，Me×6），1.55（3H，d，J＝6Hz，rha.－Me），5.03（1H，d，J＝6.5Hz，ara.H－1），5.38（1H，d，J＝7.8Hz，glc.H－1），5.12（1H，d，J＝7.8Hz，glc.H－1），6.18（1H，brs，rha.H－1），5.46（1H，brs，C_{12}－H－1），^{13}C NMR（$CHCl_{3}$）. EI－MS（m/e）358（M^{+}）。^{13}C NMR δ149.13（C－3′），148.62（C－4′），146.55（C－3″），145.15（C－4″），135.01（C－1′），134.21（C－1″），119.30（C－6″），118.64（C－6′），114.17（C－5″），111.28（C－5），110.11（C－2′），109.28（C－2″），87.34（C－5），87.24（C－2），55.99（OCH_{3}），55.87（OCH_{3}×2），44.32（C－3.4），12.90（C－6.7）. IRν_{max}^{KBr}（cm^{-1}）3350，1680，1605，1580，1282，1045.

参与文献

江苏新医学院编，1997. 中药大辞典〔M〕. 上海：上海科技出版社，1403

娄红祥，朗伟君，吕木坚，1996. 金银花中水溶性化合物的分离与结构确定〔J〕. 中草药，**27**（4）：195～199

茅青，贾宪生，1989. 黄褐忍冬化学成分的研究〔J〕. 药学学报，**24**（4）：269～274

Kun Ho Son，Keun Young Jung，Hyeun Wook Chang *et al*，1994. Triterpenoid saponins from the aerial parts of *Lonicera japonica Phytochemistry*，**35**（4）：1005～1008

Kawai H，Kuroyanagi M，Umehara K. *et al*，1988. Studies on the saponins of *Lonicera japonica* THUNB〔J〕. *Chen Pharm Bull*，**36**（12）：4769～4775

Setsuo Saito，Shigeya Sumita，Norihiro Tamura *et al*，1990. Saponins from the leaves of *Aralia elata* seem（Araliaceae）〔J〕. *Chem Pharm Bull*，**38**（2）：411～414